NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. H. LE CHATELIER,

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A L'ÉCOLE DES MINES,
RÉPÉTITEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
MEMBRE DU COMITÉ DES ARTS CHIMIQUES DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. H. LE CHATELIER.

Des obligations matérielles résultant de mes fonctions administratives, des obligations morales découlant de l'enseignement dont je suis chargé à l'École des Mines, m'ont amené à donner à mes travaux des directions notablement divergentes. Dans cette Notice j'insisterai seulement sur celles de mes recherches qui, se rapportant directement à la Chimie, peuvent présenter quelque intérêt scientifique, soit par la généralité des faits qu'elles embrassent, soit par la variété des conséquences qui peuvent en résulter.

Mes études ont porté principalement sur les quatre sujets suivants :

I. Dissociation et équilibres chimiques.

II. Ciments et Mortiers.

III. Températures élevées.

IV. Explosifs gazeux et solides.

I. — DISSOCIATION ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

Dans mes études sur les équilibres chimiques, qui constituent la partie la plus importante de mes travaux, je me suis beaucoup plus préoccupé de choisir et de conduire mes expériences de façon à en faire ressortir quelques conclusions générales, que de les multiplier à l'infini dans le seul but d'augmenter le nombre déjà si considérable des matériaux accumulés sur ce sujet. J'espère être arrivé à formuler quelques lois chimiques nouvelles et à préciser l'énoncé de quelques lois entrevues auparavant, mais dont le caractère de nécessité avait passé inaperçu. Plusieurs de ces lois sont absolument rigoureuses, c'est-à-dire présentent un caractère de certitude tel que toute expérience en contradiction avec l'une d'entre elles peut être condamnée *a priori*, de même que l'on rejette sans hésiter, comme inexacte, toute analyse qui conduit à trouver une somme de poids des corps composants différente du poids du corps composé. Les lois semblables ne sont pas nombreuses en Chimie; en dehors des lois de l'équilibre chimique, on ne peut guère citer que les lois de la conservation du poids, de l'indestructibilité des éléments et des proportions définies ou multiples.

Pour arriver à ces résultats je me suis principalement inspiré des recherches de M. Berthelot sur l'éthérification et la Mécanique chimique, de H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation, de Lœwel sur la solubilité des sels et de Van t'Hoff sur diverses questions de Dynamique chimique. Je dois ajouter que la plupart des lois en question se trouvent en germe dans les travaux du professeur Gibbs qui les aurait certainement formulées dix ans plus tôt s'il avait été assez au courant des recherches expérimentales pour saisir l'intérêt pratique et la nouveauté de ces lois. Son Mémoire, purement mathématique et d'une forme très abstraite, ne m'était connu que par les extraits tout à fait incomplets et souvent inexacts qui en ont été donnés dans différentes publications françaises.

Lois expérimentales rigoureuses.

Tensions fixes de dissociation. — La découverte de la dissociation par H. Sainte-Claire Deville a consisté à établir que toutes les réactions chimiques, dans certaines conditions de pression, température, etc., ne se produisent plus que d'une façon incomplète, qu'elles restent limitées. Cette limite varie en même temps que les conditions ci-dessus énoncées et revient à sa valeur primitive quand ces mêmes conditions y reviennent. En un mot, les phénomènes chimiques sont *réversibles* et, par suite, de tous points comparables aux phénomènes physiques de changement d'état.

En vérifiant ces faits sur la décomposition du carbonate de chaux, Debray reconnut qu'à chaque température la limite de réaction correspond à une tension déterminée de l'acide carbonique, c'est-à-dire indépendante de la proportion du carbonate de chaux décomposée. C'est ce que l'on appelle la *loi des tensions fixes de dissociation*, qui est identique à la loi de la *tension maxima des vapeurs*. La simplicité de cette loi fit un peu oublier le point de vue général auquel H. Sainte-Claire Deville s'était placé. On chercha, par la suite, à ramener tous les phénomènes de dissociation à des tensions fixes. Des expériences inexactes ou, plus souvent, inexactement interprétées, vinrent confirmer cette idée préconçue.

J'ai montré que la loi des tensions fixes n'est exacte que dans des circonstances exceptionnelles. J'ai défini, en m'appuyant soit sur mes observations personnelles, soit sur des observations antérieurement faites, les conditions nécessaires et suffisantes pour son application : il faut *que la réaction puisse s'effectuer sans variation de la densité apparente, ou condensation d'aucun des corps qui interviennent dans la réaction* (¹). Cette condition n'est remplie d'une façon nécessaire que si tous ces corps sont séparés l'un de l'autre et simplement juxtaposés, comme dans la dissociation du carbonate de chaux. Dans le cas du mélange partiel d'un ou plusieurs des corps en présence, il ne peut

(¹) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 786.

plus y avoir de tension fixe; celle-ci varie avec la composition de chacun des mélanges. Il est sous-entendu que tous les corps en présence conservent un état physique et chimique invariable, que leur masse seule varie par le fait de la réaction. On sait, en effet, que tout changement d'état physique ou d'état allotropique d'un quelconque des corps en réaction suffit pour faire varier la tension de dissociation.

La première application illégitime de la loi des tensions fixes dont j'ai fait voir l'inexactitude se rapporte à la décomposition des sels par l'eau ([1]). Il semblait résulter d'expériences sur le sulfate de mercure et l'azotate de bismuth que la décomposition de ces sels était limitée par un poids fixe d'acide par litre, ce qui peut être considéré comme l'équivalent d'une tension fixe. La décomposition est en réalité limitée par des poids d'acide qui croissent avec la quantité de sel dissous. J'ai confirmé l'exactitude de ces vues par des expériences ([2]) sur la décomposition par l'eau des combinaisons que le chlorure cuivreux forme avec les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique.

Reprenant les déterminations expérimentales ([3]) antérieurement faites sur le sulfate de mercure et le chlorure d'antimoine, et les poursuivant entre des limites de température et de concentration beaucoup plus étendues, j'ai montré que l'eau, contrairement aux idées courantes, ne pouvait pas être considérée comme un véhicule inerte. Elle intervient pour limiter la réaction au même titre que le sel et l'acide, et ce qui reste constant à une température donnée n'est pas la quantité d'un quelconque de ces trois corps, mais une certaine fonction des quantités de chacun d'eux. J'ai pu déterminer cette fonction pour le sulfate de mercure et le chlorure d'antimoine en partant des données expérimentales fournies par mes recherches personnelles.

C'est lorsque le sel décomposable arrive à saturation, et seulement dans ce cas, que l'on observe pour le produit soluble de la décomposition un état fixe de concentration. Cette condition, rarement réalisée pour les sels très solubles comme le sulfate de mercure et le chlorure d'antimoine, se produit au contraire normalement avec les sels

---

([1]) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 675.
([2]) *Ibid.*, t. XCVIII, p. 813.
([3]) *Ibid.*, t. C, p. 737.

très peu solubles. La loi des tensions fixes semble généralement vérifiée dans ce cas parce qu'on ne se préoccupe pas des solutions très diluées. Aux exemples semblables déjà connus, j'ai ajouté la décomposition des silicates, aluminates, ferrites de chaux et de baryte que j'ai eu l'occasion d'étudier au cours de mes recherches sur les ciments.

Ce qui est vrai des dissolutions ([1]) l'est également des mélanges gazeux. Je l'ai démontré en m'adressant à un corps pour lequel la loi des tensions fixes semblait le plus solidement établie : l'hydrate de chlore ([2]). Les tensions mesurées sont celles d'un mélange de chlore et de vapeur d'eau; la fixité des tensions observées résulte de ce que, dans les expériences antérieures, on avait toujours maintenu constante la tension d'un des éléments du mélange, la vapeur d'eau, en laissant le mélange gazeux au contact d'un mélange liquide de composition invariable, l'eau pure saturée de chlore. Il m'a suffi de produire de très légères variations dans la tension de la vapeur d'eau en faisant dissoudre dans le liquide des matières solubles quelconques pour provoquer des variations considérables de la tension du chlore, et par suite de la tension totale du mélange ou tension de dissociation.

J'ai achevé d'établir l'influence d'une seconde cause de variation des tensions de dissociation qui se rattache aux changements d'état des corps en réaction. Depuis longtemps on avait établi par des considérations théoriques que l'eau sous ses deux états, solide ou liquide, devait avoir des tensions de vapeur différentes : la même conclusion avait été étendue aux phénomènes chimiques; mais l'expérience n'avait pas réussi encore à mettre en évidence de semblables différences de tensions, qui sont généralement très faibles. J'ai pu le faire dans une seconde série d'expériences ([3]) sur l'hydrate de chlore. L'eau qui mouille les cristaux peut au-dessous de zéro exister sous les deux états

([1]) Postérieurement à ma première Communication sur la décomposition des sels par l'eau (17 mars 1884), et antérieurement à l'énoncé général des conditions d'application de la loi des tensions fixes (10 novembre 1884), Debray avait publié ses expériences sur la dissociation de l'oxyde de cuivre fondu (8 octobre 1884), et montré que, pour ce corps, la variabilité de la tension de dissociation devait être rapprochée de la variabilité analogue de tension de vapeur des solutions salines.

([2]) *Comptes rendus*, t. CI, p. 1484.

([3]) *Ibid.*, t. XCIX, p. 157.

solide ou liquide; à chacun de ces états correspond une tension de dissociation distincte.

Les changements d'état allotropique et d'état chimique ont un effet bien plus marqué encore. J'ai ajouté quelques nouveaux faits aux exemples déjà connus. Mes expériences sur la décomposition du chlorure d'antimoine ont montré que la quantité d'acide libre qui limite la réaction est, toutes choses égales d'ailleurs, différente suivant que le précipité produit est l'un ou l'autre des deux oxychlorures d'antimoine.

Enfin, dans la dissolution des sels pour lesquels le coefficient de solubilité est l'équivalent de la tension fixe, j'ai, en m'inspirant des expériences de Lœwel trop longtemps méconnues, montré que, dans tous les cas, un sel a autant de coefficients de solubilité distincts, qu'il possède à une même température d'états d'hydratation ou d'états allotropiques distincts. Mes expériences ont porté sur les deux variétés de l'iodure de mercure et sur les différents hydrates des sels calcaires qui interviennent dans le durcissement des mortiers. Je reviendrai sur ces expériences à l'occasion de mes études sur les ciments et mortiers.

J'ai cru devoir insister un peu longuement sur les conditions d'application de la loi des tensions fixes parce que les opinions contraires à celles dont je crois avoir démontré l'exactitude sont encore enseignées dans presque tous les Traités et Cours de Chimie.

Facteurs de l'équilibre chimique. — Les expériences de H. Sainte-Claire-Deville ont montré que, dans les phénomènes de dissociation, la limite des réactions, l'état d'équilibre, dépendent de certaines conditions particulières que l'on peut appeler les *facteurs de l'équilibre*. Mais le nombre de ces facteurs, la nécessité de leur action étaient restés choses douteuses.

De la discussion de l'ensemble des faits connus j'ai déduit [1] que les facteurs de l'équilibre chimique actuellement connus sont seulement au nombre de cinq et que leur intervention se produit toujours d'une façon nécessaire, quelle que soit la nature des réactions chimiques considérées. On peut les classer en deux groupes :

Facteurs externes : Température, pression, force électromotrice;

---

[1] *Comptes rendus*, t. XCIX. p. 786.

Facteurs internes : Condensation et état de chacun des corps en réaction.

La condensation ou quantité de matières renfermées dans l'unité de volume correspond à ce que H. Sainte-Claire Deville appelait l'*action de masse*. C'est précisément cette intervention méconnue des deux facteurs internes de l'équilibre qui met en défaut la loi des tensions fixes dans un certain nombre des applications qui en ont été faites.

Il est deux autres conditions auxquelles on attribuait parfois une influence notable dans les phénomènes de dissociation et que j'ai montrées au contraire ne jouer aucun rôle : ce sont les actions de présence physique ou chimique et l'action de la lumière. Cette erreur provenait de deux causes.

Bien souvent, oubliant la véritable définition des phénomènes de dissociation basés sur la réversibilité, on a confondu, sous la même dénomination des réactions simplement limitées, et on a ainsi attribué une influence sur la dissociation à certaines conditions dont le seul rôle avait été de rendre possibles les réactions, de permettre le retour vers l'état d'équilibre en rompant certaines liaisons internes qui s'opposaient au mouvement chimique. La lumière et les actions de présence particulièrement efficaces pour produire ce résultat peuvent être assimilées à l'huile que nous employons dans les machines pour atténuer les résistances passives de frottement, mais en aucune façon aux forces qui régissent l'équilibre et le mouvement de ces mêmes machines.

Une seconde cause d'erreur, que j'ai mise en évidence, provient de ce que l'on a parfois attribué aux actions de présence et à la lumière des effets dus en réalité aux variations simultanées d'un des facteurs de l'équilibre, de la température par exemple, le seul rôle de ces agents étant dans ce cas d'abaisser la température à laquelle la réaction considérée cessait d'être possible. J'en ai donné la preuve complète en discutant [1] les conditions d'équilibre du mélange d'acide chlorhydrique et d'oxygène. L'accroissement du rendement en chlore obtenu dans le procédé Deacon par l'action de présence de l'oxyde de cuivre tient à ce que la réaction peut être réalisée à la température de 400° au lieu de

---

[1] *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 664.

n'être possible qu'au rouge. C'est bien la température dans ce cas qui est le facteur réel de l'équilibre.

Si les cinq facteurs de l'équilibre ci-dessus mentionnés sont les seuls actuellement connus, il n'est pas impossible cependant que le magnétisme et la lumière, dans certaines conditions spéciales, jouent un rôle analogue. J'ai seulement établi que tous les exemples invoqués jusqu'ici s'appliquent en réalité à des réactions non réversibles.

Équivalence des systèmes chimiques. — On sait que l'eau et la glace à leur point de fusion ont la même tension de vapeur; ce fait a été établi par des considérations théoriques rigoureuses, et le même raisonnement s'applique à tous les systèmes totalement hétérogènes, en un mot, à tous les systèmes qui présentent des tensions fixes; c'est ce que l'on appelle la loi du point triple. J'ai montré [1] que la même loi pouvait être étendue aux systèmes homogènes, qu'elle était d'une application tout à fait générale et donnait la raison immédiate du fait que les actions chimiques de présence n'influent jamais sur l'état d'équilibre. Elle doit être énoncée ainsi : *Deux systèmes chimiques en équilibre avec un troisième sont en équilibre entre eux.* C'est ainsi que, dans la dissociation de l'hydrate de chlore, le gaz saturé de vapeur d'eau et la dissolution saturée de chlore isolément en équilibre avec l'hydrate cristallisé forment indépendamment et en dehors de la présence de cet hydrate un système également en équilibre. Cette loi m'a permis, en partant des tensions de dissociation que j'avais mesurées pour le carbonate et l'hydrate de chaux, de prévoir que le carbonate de chaux était partiellement décomposé par la vapeur d'eau, dès la température ordinaire, et j'ai réussi à le démontrer expérimentalement [2]. De même de la dissociation supposée connue de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique on peut déduire les conditions d'équilibre de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et réciproquement, etc.

Sens du mouvement chimique. — Lorsqu'un système chimique étant en équilibre la grandeur d'un des facteurs de l'équilibre vient à varier

(1) *Comptes rendus*, t. CII, p. 1388.
(2) *Ibid.*, t. CIV, p. 356.

d'une quantité infiniment petite, il se produit une transformation chimique infiniment petite. Les expériences de M. Berthelot sur l'éthérification, de H. Sainte-Claire Deville sur la réduction des oxydes avaient montré, en ce qui concerne l'action de masse, une relation bien nette entre le sens de la réaction et celui de la variation de masse. M. Van t'Hoff (¹) avait fait une observation analogue en ce qui concerne l'effet des variations de température et formulé ce qu'il avait appelé le principe de l'équilibre mobile, qui n'est que l'extension, aux phénomènes de dissociation, d'une remarque de Lavoisier et Laplace relative aux changements d'états physiques. Mais son énoncé était incomplet et partiellement inexact; il n'avait considéré que les phénomènes chimiques proprement dits en laissant de côté la dissolution et avait négligé de définir les conditions de concentration dans lesquelles devaient être mesurées les chaleurs de réaction. Or ces chaleurs de réaction varient considérablement et peuvent même changer de signe suivant les conditions de l'expérience. Enfin il avait à tort spécifié que ces chaleurs devaient être mesurées à volume constant quand, en réalité, ce doit être à pression constante J'ai fait voir (²) que ces observations ne représentaient que des cas particuliers d'une loi beaucoup plus générale et d'une rigueur absolue qui régit tous les phénomènes de dissociation. Elle peut s'énoncer ainsi : *Toute transformation infiniment petite d'un système en équilibre chimique qui est produite par la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre s'effectue dans un sens tel qu'elle tende à produire une variation en sens inverse du facteur considéré.* Une élévation de température produit une réaction avec absorption de chaleur qui tend par suite à faire baisser la température du système. Une augmentation de pression produit une réaction avec absorption de travail mécanique ou diminution de volume, c'est-à-dire qui tend à faire baisser la pression, etc. On voit, d'après l'énoncé, que la quantité de chaleur, de travail doit être mesurée à tensions fixes et dans une transformation infiniment petite s'effectuant à partir de l'état actuel d'équilibre.

L'application de cette loi aux phénomènes de dissolution m'a conduit à reconnaître ce fait, nullement soupçonné, que la variation de

(¹) Van t'Hoff, *Dynamique chimique*, p. 161.
(²) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 786.

solubilité d'un sel ne dépend que du signe de sa chaleur de dissolution. Cette chaleur de dissolution doit, d'après l'énoncé donné plus haut, être mesurée pendant la transformation infiniment petite. C'est donc la chaleur de dissolution dans une liqueur infiniment voisine de la saturation, mesurée à la température considérée et à pression constante.

L'exactitude de cette loi a été contestée en s'appuyant sur des expériences relatives au butyrate et à l'isobutyrate de chaux; mais j'ai fait voir (¹) que les mesures calorimétriques invoquées étaient inexactes et, poussant les mesures jusqu'à 100°, j'ai montré que les changements de signe dans la variation de solubilité de ces sels donnaient une nouvelle vérification de la loi en question.

On m'a, par contre, opposé comme antériorité une observation de M. Pauchon (*Comptes rendus*, t. XCVII) sur la solubilité du sulfate de soude. Ce savant avait montré que le signe de la variation de solubilité de ce sel sous ses deux états dépendait du signe de la chaleur de dissolution. Mais cette conclusion avait été déduite des valeurs particulières de la tension de vapeur des dissolutions du sel : elle n'avait donc aucun caractère de généralité, et même les formules employées semblaient indiquer qu'elle n'était pas exacte dans tous les cas.

J'ai établi expérimentalement que la même loi était encore vérifiée dans la dissolution mutuelle des liquides, notamment dans celle de la nicotine et de l'eau.

Enfin nous en avons donné, M. Mallard et moi, des applications non moins concluantes, au cours de nos expériences sur les transformations dimorphiques de l'iodure d'argent, de la boracite ou sur la dissociation de l'acide carbonique dans la combustion des explosifs gazeux. Dans l'un et l'autre cas, l'effet d'une augmentation de pression et de température est bien celui prévu par la loi énoncée.

Lois thermodynamiques rigoureuses.

Les phénomènes chimiques, comme tous les phénomènes réversibles, donnant lieu à des déplacements d'énergie, sont régis par les

(¹) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 679.

principes fondamentaux de la Thermodynamique. Depuis la découverte de la dissociation, de nombreuses tentatives ont été faites, dans cet ordre d'idées, pour soumettre au calcul les phénomènes chimiques. On peut, en effet, déduire des principes de la Thermodynamique quelques conséquences réellement intéressantes pour l'expérimentateur, c'est-à-dire qui, tout en étant absolument rigoureuses, ne font intervenir que des grandeurs directement mesurables. Ces grandeurs en Chimie sont, avec les *quantités de matière*, les trois facteurs externes de l'équilibre : la *pression*, la *température*, la *force électromotrice*, et, en outre, le *volume*, la *quantité d'électricité*, la *chaleur*.

Les premiers résultats dans cette voie sont dus à MM. Moutier et Peslin; ces savants montrèrent que l'équation de Clapeyron et Clausius, démontrée pour les changements d'état physique, est directement applicable aux phénomènes chimiques qui obéissent à la loi des tensions fixes. Plus tard, Helmholtz donna la formule correspondante pour les piles électriques qui utilisent des réactions chimiques réversibles.

J'ai réussi à établir que ces deux formules, démontrées seulement dans le cas de systèmes à tensions fixes, c'est-à-dire totalement hétérogènes, n'étaient que des applications particulières d'une formule générale qui embrasse tous les phénomènes d'équilibre chimique. J'ai montré, de plus, que la loi relative au sens du mouvement chimique énoncée plus haut était une conséquence nécessaire des mêmes principes de la Thermodynamique.

J'ai établi pour la première fois ces lois en partant du second principe de la Thermodynamique sous la forme que lui a donnée Clausius, c'est-à-dire en écrivant que, dans toute transformation réversible, $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte. Plus tard, en collaboration avec M. Mouret, nous avons donné une autre démonstration de ces mêmes lois, en suivant une méthode indiquée par le professeur Gibbs, qui consiste à écrire que, dans toute transformation réversible d'un système isolé, l'entropie reste invariable et qu'elle augmente dans toute transformation irréversible. Enfin, récemment, je suis arrivé [1] à une démon-

[1] *Bulletin de la Société chimique*, avril 1891.

stration plus simple en partant du deuxième principe de la Thermodynamique, énoncé sous la forme même que lui avait donnée Carnot.

Pour rendre le principe de Carnot directement applicable aux phénomènes chimiques, il suffit de supprimer dans son énoncé toute restriction sur la nature de l'équilibre dont on considère le rétablissement, ce qui revient simplement à rayer le mot *calorique*.

« Partout où il peut y avoir rétablissement d'équilibre ..., il peut y avoir production de puissance motrice » ([1]) .... « Réciproquement, partout où l'on peut consommer de cette puissance, il est possible d'occasionner une rupture d'équilibre ... » ([2]).

On doit sous-entendre que le système est isolé, c'est-à-dire ne communique avec l'extérieur que par l'intermédiaire d'organes qui ne peuvent rien conserver de la puissance motrice qu'ils transmettent; tels seraient un arbre de transmission, un circuit électrique fermé. La puissance motrice est ce que l'on appelle encore de l'énergie utilisable; c'est de l'énergie dont nous pouvons disposer sous un mode (chaleur, électricité, travail, énergie chimique) et à une tension (température, pression, force électromotrice) quelconques. La réciproque du principe revient à dire que, pour éloigner un système de sa position d'équilibre, il faut que, simultanément, un second système se rapproche de la sienne. Enfin, dans le cas limite où le corps en équilibre se déplace sans cesser d'être en équilibre, il n'y a ni dépense ni production de puissance motrice.

Les vérifications expérimentales de ce principe, appliqué aux phénomènes chimiques, sont nombreuses. C'est en se rapprochant de l'état d'équilibre que l'explosif dans le canon produit de la force vive, le mélange combustible dans le moteur à gaz, du travail ou de l'électricité. Réciproquement, pour décomposer l'eau par électrolyse, il faudra laisser du zinc se combiner à l'acide dans la pile, du charbon se brûler sous la chaudière à vapeur, de l'eau descendre dans le moteur hydraulique; ou, plus simplement encore, pour combiner du chlore à l'oxygène, il suffira de laisser à côté une autre quantité de chlore se combiner à du potassium. De même, dans les végétaux, la décomposition

([1]) *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, p. 7.
([2]) *Ibidem*, p. 9.

de CO^2 est corrélative d'une chute de température de la chaleur solaire.

Le raisonnement habituellement appliqué au rétablissement de l'équilibre calorifique est encore exact pour le rétablissement de l'équilibre chimique. Il montre que la quantité d'énergie utilisable obtenue entre deux états du système est la même pour toutes les transformations réversibles, qu'elle est indépendante de la machine employée pour recueillir cette énergie et qu'elle est plus grande dans les transformations réversibles que dans les transformations non réversibles.

On sait, d'autre part, que la puissance motrice rendue utilisable par le retour vers l'équilibre d'un système isolé de deux corps à des températures différentes T et $T - dT$, ou à des pressions différentes, a pour valeur suivant les cas

$$\alpha \frac{dT}{T}, \quad \beta \frac{dP}{P}, \quad \gamma \frac{dE}{E},$$

en appelant α, β, γ les quantités de chaleur, de travail, d'électricité, enlevées à celui des corps dont la tension est le plus élevée. On en déduit facilement l'énergie utilisable fournie par un système chimique pendant son retour vers l'état d'équilibre sous tensions fixes. Il suffit de prendre un système chimique en équilibre sous les tensions P, T, E, et de mettre en présence, sous les mêmes tensions, une quantité infiniment petite du même système pris sous un état chimique qui serait en équilibre sous les tensions $T - 2\,dT$, $P - 2\,dP$ et $E - 2\,dE$. Pour obtenir l'énergie utilisable, on devra rétablir l'équilibre par voie réversible, ce qui peut se faire en portant les tensions de la masse infiniment petite aux valeurs $T - 2\,dT$ et $P - 2\,dP$, etc., sans production de réactions chimiques, puis en les ramenant à leur valeur primitive en laissant les réactions chimiques s'accomplir. En appelant α la somme des quantités de chaleur, β le travail qu'il a fallu fournir ou enlever pendant ce cycle des transformations, l'énergie utilisable aura pour expression

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dE}{E}.$$

Mais, en raison des compensations qui se produisent pendant les deux déplacements inverses, ces grandeurs se réduisent aux énergies

latentes de réaction sous tensions fixes, ce qui donne pour l'énergie utilisable l'expression

$$L\frac{dT}{T}+(v-v')\,dP+I\,dE.$$

D'après le principe de Carnot, sa valeur doit être nulle si le système considéré est en équilibre. C'est la *loi d'isodissociation* qui donne la relation entre les variations des tensions qui peuvent se produire simultanément sans altérer l'état d'équilibre.

Sa valeur est positive s'il n'y a pas équilibre, c'est la loi du *sens du mouvement chimique* qui fait connaître le sens de la réaction chimique produite par une variation donnée de tensions.

La *loi d'équivalence des systèmes chimiques* est encore une conséquence nécessaire des mêmes principes de la Thermodynamique.

Les applications pratiques que comporte la loi d'isodissociation sont nombreuses. Par exemple, l'expérience directe prouve qu'à 1500° sous la pression atmosphérique la dissociation de l'acide carbonique n'atteint pas 1 pour 100; on en conclut d'une façon rigoureuse qu'à 3000° il suffit d'une pression de quelques milliers d'atmosphères pour limiter au même taux cette dissociation; elle ne peut donc pas intervenir pour réduire la puissance des explosifs.

J'ai fait une autre application de la même loi qui peut jeter quelque jour sur la formation des roches primitives de l'écorce terrestre. Bien que celles-ci ne puissent pas cristalliser par fusion et refroidissement sous la pression atmosphérique, comme le font les laves, on peut cependant affirmer qu'une semblable cristallisation est possible sous une pression ne dépassant pas quelques milliers d'atmosphères.

Ces lois établies, sans s'appuyer sur aucune hypothèse ni loi expérimentale approchée, sont rigoureusement équivalentes aux principes qui leur servent de base et présentent un égal degré de certitude. Il n'y a donc que deux des lois expérimentales précédemment énoncées ou rappelées qui soient réellement distinctes des principes de la Thermodynamique : celle qui constate l'existence de la réversibilité dans les phénomènes chimiques et celle qui définit la nature des facteurs de cet équilibre.

Ces diverses lois numériques peuvent se déduire simplement des formules du professeur Gibbs que je rappellerai plus loin; mais per-

sonne, pas plus l'auteur des calculs que ses commentateurs, ne s'en était aperçu. Nous l'avons reconnu, M. Mouret et moi, en préparant un article que nous avons publié dans la *Revue générale des Sciences* [1].

Lois approchées de l'équilibre.

En rapprochant ces conséquences rigoureuses de la Thermodynamique de certaines lois expérimentales approchées, on peut déduire d'autres lois approchées, mais plus générales et susceptibles d'applications nombreuses.

Loi d'équilibre des systèmes gazeux totalement ou partiellement homogènes. — Les expériences de M. Isambert sur les sels ammoniacaux, des considérations théoriques et en partie hypothétiques du professeur Gibbs sur l'action de masse, conduisent à admettre, pour la condition d'équilibre *isotherme* d'un système gazeux,

$$\frac{p^n p'^{n'}}{p''^{n''}} = \text{const.},$$

p, p', p'' étant les pressions de chacun des corps gazeux supposés occuper seuls le volume total; n, n', n'' le nombre de molécules de chacun de ces corps qui paraît ou disparaît par le fait de la réaction considérée.

J'ai montré [2] qu'en combinant cette relation avec la loi rigoureuse d'isodissociation, on obtenait la formule générale

$$\log \text{nép.}\ \frac{p^n p'^{n'}}{p''^{n''}} + 500\int \frac{L\,dt}{T^2} = \text{const.},$$

que l'on peut encore écrire

$$\log \text{nép.}\ \frac{c^n c'^{n'}}{c''^{n''}} + (n + n' - n'') \log \text{nép.}\, P + 500\int \frac{L\,dt}{T^2} = \text{const.},$$

en appelant P la pression totale et c, c', c'' la proportion centésimale

(1) *Les équilibres chimiques* (*Revue générale des Sciences*, mars-avril 1891).
(2) *Comptes rendus*, t. CIII, p. 253, et t. CVI, p. 355, 598, 687 et 1008.

en volume de chacun des gaz existant dans le mélange et L la chaleur latente de réaction à pression constante.

Des formules analogues avaient été proposées antérieurement à mes recherches par divers savants, mais elles étaient les unes moins complètes, comme celle du professeur Gibbs, les autres moins rigoureusement démontrées, comme celle de M. Van t'Hoff.

La formule du professeur Gibbs ([1])

$$\log \frac{p^n p'^{n'}}{p''^{n''}} + A + B \log T + \frac{C}{T} = \text{const.}$$

renferme trois constantes indéterminées A, B, C introduites dans les calculs, parce que leur auteur ne s'est pas aperçu que l'entropie qui figure dans sa formule générale ([2])

$$\Delta t \, \Delta \eta - \Delta p \, \Delta v + \Delta \mu_1 \Delta m^1 + \Delta \mu_2 \Delta m^2 + \ldots = 0$$

peut très aisément s'exprimer au moyen de la chaleur latente. Cette remarque faite, on déduit immédiatement la loi d'isodissociation de cette formule générale.

La formule de M. Van t'Hoff ([3])

$$\frac{\log \left(\frac{p}{T}\right)^n \left(\frac{p'}{T}\right)^{n'}}{\left(\frac{p''}{T}\right)^{n''}} + 500 \int \frac{L' dt}{T^2} = \text{const.},$$

dans laquelle L' est la chaleur latente de réaction à volume constant, est équivalente, sans que je m'en sois tout d'abord aperçu, à celle que j'avais obtenue. M. Van t'Hoff a publié cette formule sans aucune démonstration. Il l'a plus tard démontrée en partant de l'hypothèse que l'on peut faire sortir un gaz d'un mélange, par voie réversible, au moyen d'une paroi semi-perméable qui puisse ne laisser passer qu'un seul gaz à la fois. Cette hypothèse est en contradiction absolue avec la réalité des faits, ce qui enlève toute rigueur à la démonstration. J'ai, depuis,

---

(1) W. Gibbs, *American Journal of Sciences and Arts*; 1879.
(2) W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, p. 168.
(3) Van t'Hoff, *Dynamique chimique*, p. 139; 1884.

fait voir que la démonstration pouvait être rendue rigoureuse en faisant sortir les gaz non pas par diffusion, mais par refroidissement et cristallisation. On démontre ainsi la relation

$$\frac{p^n \rho'^{n'}}{p''^{n''}} = \text{const.}$$

que dans ma première démonstration j'avais acceptée comme donnée expérimentale.

J'ai donné plusieurs vérifications expérimentales de cette formule, ce qui n'avait pas été fait par M. Van t'Hoff. Je rappellerai en premier lieu mes recherches sur l'hydrate de chlore (¹) qui avaient été spécialement entreprises dans ce but et auxquelles il a été fait allusion plus haut. Leur accord avec la formule est particulièrement démonstratif, en raison de l'écart considérable entre les deux coefficients n et n' dont le rapport est de 1 à 8. Une vérification non moins concluante m'a été fournie par la discussion (²) des expériences de M. Hautefeuille sur l'équilibre entre l'acide chlorhydrique et l'oxygène.

Lois de la dissolution. — Antérieurement à mes recherches, la théorie n'avait fourni aucune indication numérique précise aux expérimentateurs sur la relation qui existe entre la solubilité d'un sel et la température. J'ai montré que, en prenant comme point de départ la loi approchée de Wullner sur les tensions de vapeur des dissolutions et la combinant avec la loi d'isodissociation, on en déduisait la relation suivante, pour les sels moyennement solubles (³)

$$\log \text{nép.} \, S + k \int L \frac{dT}{T^2} = \text{const.}$$

S, coefficient de solubilité;

L, chaleur latente de dissolution du sel dans une liqueur voisine de la saturation;

k, constante proportionnelle à l'abaissement moléculaire moyen de la tension de vapeur.

(¹) *Comptes rendus*, t. C, p. 50.
(²) *Ibid.*, t. CVIII, p. 664.
(³) *Ibid.*, t. CI, p. 1484.

Depuis la publication de ces résultats, diverses démonstrations de la même formule ont été données de différents côtés. M. Van t'Hoff, en particulier, a fait la remarque intéressante que le coefficient k était proportionnel à l'abaissement moléculaire de congélation du sel, donnée connue aujourd'hui pour un très grand nombre de sels.

Cette formule rend compte de toutes les particularités que présentent les courbes de solubilité : forme asymptotique, portion pseudorectiligne au voisinage du point d'inflexion, maximum et minimum ; points anguleux de la courbe, ou plus exactement points d'intersection des courbes distinctes correspondant nécessairement à chacun des états différents du sel ; sens de rotation des tangentes aux points anguleux dans le sens des aiguilles d'une montre, etc. Toutes les conséquences de cette formule, en ce qui concerne les sels de solubilité *moyenne*, sont rigoureuses au point de vue qualitatif ; elles sont approchées seulement en ce qui concerne les valeurs absolues du coefficient de solubilité. Cela résulte de ce que, si le coefficient k n'est pas rigoureusement constant, c'est du moins une fonction de la concentration et de la température qui reste continue et ne varie qu'entre des limites très resserrées. Toutes les conséquences de cette formule sont du reste vérifiées par les expériences sur la solubilité des sels qui présentent une précision suffisante.

Loi de la constante de dissociation. — La loi d'isodissociation, comme toutes les formules déduites de la Thermodynamique, est donnée par une équation différentielle qui, après intégration, renferme une constante arbitraire. Il est bien certain que la valeur de cette constante doit être déterminée par certaines lois générales. Dans le cas des systèmes à tensions fixes où l'un des corps est gazeux, dissociation du carbonate de chaux, par exemple, j'ai observé (1) une relation approchée de cette nature. L'équation d'équilibre peut, en négligeant la variation de la chaleur latente avec la température, être mise sous la forme

$$\log P - 500 \frac{L}{T} = k.$$

La valeur de cette constante k est approximativement la même pour

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 482.

tous les systèmes semblables, à condition de rapporter la chaleur latente L à la quantité de matière dont la réaction donne naissance à un même volume de gaz, une molécule par exemple. De plus, cette constante est la même dans les phénomènes de dissociation et de vaporisation. Sa valeur est 20 quand on exprime la pression en kilogrammes par mètre carré.

L'équation

$$\log P - 500 \frac{L}{T} = 20$$

permet donc de calculer *a priori*, quand on connaît la chaleur latente de réaction, la température pour laquelle la tension de dissociation est de 1 atmosphère. J'ai donné une démonstration [1] probante de l'exactitude des prévisions auxquelles conduit cette formule en l'appliquant à un corps qui passait auparavant pour inoxydable : l'argent, et j'ai réalisé expérimentalement cette oxydation à la température de 300° prévue par la théorie.

Le fait que j'ai signalé établit une analogie de plus entre les phénomènes physiques de vaporisation et les phénomènes chimiques de dissociation.

Identité des lois de l'équilibre mécanique, physique et chimique.

L'énoncé des différentes lois de l'équilibre chimique montre non seulement leur analogie, mais leur identité avec les lois de l'équilibre mécanique. Les unes et les autres ne sont que des applications spéciales des lois générales de l'équilibre qui régissent tous les phénomènes donnant naissance à des déplacements d'énergie.

Les systèmes chimiques à tensions fixes de dissociation sont l'équivalent des systèmes mécaniques en équilibre indifférent. Dans les uns comme dans les autres l'état d'équilibre n'est pas altéré par une déformation, un déplacement ou une transformation chimique des corps en présence.

Le principe d'équivalence des systèmes chimiques est identique à la

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 342.

loi des forces mécaniques qui s'énonce : Deux forces égales à une troisième sont égales entre elles.

Le sens du mouvement chimique comme celui du mouvement mécanique est défini par la condition que l'énergie potentielle tend à diminuer. Le corps se déplace dans le sens de la force qui le sollicite.

La loi d'isodissociation est identique comme portée et comme expression numérique au théorème du travail virtuel appliqué à la détermination des forces qui peuvent maintenir en équilibre un système matériel sans le déformer.

II. — MORTIERS ET CIMENTS.

Mes recherches sur ce sujet, publiées dans une série de Notes insérées aux *Comptes rendus,* ont été résumées dans ma Thèse de doctorat, qui a été reproduite dans les *Annales des Mines,* 8e série, t. XI, p. 345.

Le durcissement des mortiers est un phénomène essentiellement chimique. Ce fait a été établi pour le plâtre par les recherches de Lavoisier; le durcissement est le résultat de l'hydratation de la pierre à plâtre auquel on a enlevé son eau par une cuisson préalable. Vicat a montré que les propriétés hydrauliques des chaux et ciments se rattachaient à l'action de l'eau sur les silicates et aluminates de chaux. Depuis ces premières études, nos connaissances théoriques sur ce sujet étaient restées complètement stationnaires, malgré les efforts de savants distingués. On n'était pas arrivé à préciser la nature exacte des réactions chimiques qui se produisent dans les mortiers; on n'avait pas cherché à expliquer le phénomène de cristallisation que Lavoisier avait reconnu dans l'hydratation du plâtre; enfin on se contentait d'expliquer le durcissement par l'enchevêtrement des cristaux formés : explication tout à fait insuffisante, car un précipité chimique cristallin qui présente le maximum d'enchevêtrement possible ne possède aucune dureté.

J'ai étudié le durcissement des mortiers à ces trois points de vue, *chimique*, *physique*, *mécanique*, et j'ai établi les principes généraux qui régissent ces phénomènes.

Étude chimique du durcissement des mortiers.

Plâtre. — On admettait depuis Lavoisier que le plâtre cuit était du sulfate de chaux anhydre. La présence constante d'eau indiquée par l'analyse était attribuée à un défaut de cuisson, à la présence d'une certaine quantité de gypse non déshydraté. J'ai montré [1] qu'en réalité le plâtre était constitué par un hydrate intermédiaire du sulfate de chaux

$$SO^3, CaO, o,5HO,$$

de composition chimique identique à celle des incrustations des chaudières marines. J'ai caractérisé l'existence de ce produit comme espèce chimique, définie par les conditions de température dans lesquelles il se produit et se décompose.

J'ai été amené, dans ces recherches, à reconnaître l'existence d'une température de décomposition distincte de la température de dissociation. Depuis la découverte de la dissociation par H. Sainte-Claire Deville, on admettait que la température de cuisson d'un corps décomposable par la chaleur était celle pour laquelle sa tension de dissociation était égale à la pression atmosphérique. En réalité, à cette température, la vitesse de décomposition est, en général, infiniment petite; il faut la dépasser notablement pour atteindre une vitesse finie, et, plus le chauffage sera rapide, plus la température de décomposition sera élevée. Mais, pratiquement, cette variation de la température de décomposition ne peut varier qu'entre des limites très resserrées. La vitesse de réaction croissant suivant une fonction exponentielle de la température, il suffit d'une très faible élévation de température pour passer d'une vitesse insignifiante à une vitesse supérieure à celle qui peut être réalisée dans l'échauffement, en raison du temps nécessaire à la pénétration de la chaleur dans la masse par conductibilité. C'est ainsi

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1668.

qu'en opérant sur 1gr de gypse et le déshydratant par un chauffage rapide en quelques secondes, j'ai trouvé une température de décomposition de 135°, tandis que, dans des expériences faites aux usines d'Argenteuil sur une centaine de kilos de pierre à plâtre, on a trouvé 125°, ce qui fait seulement un écart de 10° pour des conditions extrêmes de rapidité d'échauffement.

L'hydrate intermédiaire $SO^3, CaO, 0,5 HO$ n'achève de perdre son eau qu'à une seconde température de décomposition plus élevée et voisine de 165°. Cet écart suffit pour caractériser comme hydrate défini le plâtre ordinaire. Cette température de décomposition est d'ailleurs la même pour les incrustations des chaudières marines qui sont parfaitement cristallisées et présentent la même composition.

Ciments et chaux hydrauliques. — Vicat avait reconnu que le silicate de chaux était l'élément actif du durcissement des produits hydrauliques et que les aluminates de chaux ne jouaient qu'un rôle secondaire; mais toutes les tentatives faites depuis Vicat pour reproduire synthétiquement ce silicate hydraulique avaient échoué. Reprenant l'étude des silicates de chaux, j'ai montré qu'il en existe trois constituant des espèces chimiques définies distinctes.

Le silicate monobasique ou wollastonite SiO^2, CaO se conserve totalement inaltéré au contact de l'eau; il ne joue aucun rôle dans le durcissement. C'est d'ailleurs un composé connu et étudié depuis longtemps.

Le silicate dicalcique $SiO^2, 2CaO$ est encore inactif, mais je lui ai reconnu des propriétés intéressantes qui méritent d'être signalées. Préparé par fusion des éléments en proportion voulue, il se présente après solidification sous forme d'une masse solide extrêmement dure, qui, par le fait du simple refroidissement lent ou rapide, dans l'air sec ou humide, se désagrège complètement en donnant une poudre blanche et impalpable comme de la farine. Cette désagrégation est le résultat d'une transformation dimorphique, analogue à celle qui produit le même résultat dans le sulfate double de cuivre et de potasse, et aussi, quoique d'une façon moins marquée, dans le sulfate de potasse et la litharge. Un changement brusque de volume explique cette désagrégation d'une matière qui présente de nombreux clivages, comme le montre

l'examen microscopique de la poudre. Cette pulvérisation, qui s'observe dans les laitiers des hauts fourneaux et accidentellement dans les ciments mal dosés, est l'indice certain de la présence du silicate dicalcique.

Enfin j'ai reconnu (¹) l'existence d'un silicate tricalcique $SiO^2, 3CaO$, mais on ne peut l'obtenir directement par fusion des éléments dans les proportions convenables. On n'obtient dans ces conditions qu'un mélange de silicate dicalcique et de chaux vive. Le premier de ces corps se reconnaît à la pulvérisation au refroidissement, le deuxième à l'élévation de température produite par l'action de l'eau qui se combine immédiatement à la chaux libre. La température nécessaire pour la fusion de ce mélange est d'ailleurs voisine de celle de la fusion du platine, c'est-à-dire bien supérieure à celle qui est réalisée industriellement dans les fours à ciments.

J'ai réussi à préparer ce silicate (²) en partant d'un composé que j'avais obtenu en cherchant à faire cristalliser le silicate dicalcique à basse température, le chlorosilicate

$$SiO^2, 2CaO, CaCl.$$

Ce composé, traité par la vapeur d'eau au rouge sombre, perd tout son chlore en donnant une matière blanche qui ne se désagrège pas par refroidissement et ne s'échauffe pas au contact de l'eau, mais en revanche durcit à la longue. C'est donc bien une matière hydraulique que j'avais réalisée synthétiquement et elle est constituée par un silicate de chaux distinct des deux précédents.

Étudiant ensuite les ferrites et aluminates de chaux, j'ai reconnu que les premiers de ces corps s'éteignent au contact de l'eau comme la chaux vive; les seconds, au contraire, font rapidement prise au contact de l'eau, et sont la cause de la plus ou moins grande rapidité de prise des ciments. J'ai reconnu l'existence de trois aluminates de chaux définis Al^2O^3, CaO, $Al^2O^3, 2CaO$ et $Al^2O^3, 3CaO$. Le premier et le troisième sont cubiques. Le second cristallise dans le système orthorhombique et possède une double réfraction énergique.

(¹) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 867.
(²) *Ibid.*, t. XCVII, p. 1510.

Je n'ai pas cru devoir reprendre l'étude des silico-aluminates de chaux sur lesquels on possédait déjà des données suffisamment précises. Je rappellerai que la plus riche en chaux est la gehlénite, qui a pour formule

$$2\,SiO^2, Al^2O^3, 3CaO.$$

Après avoir étudié les combinaisons anhydres que la silice et l'alumine forment avec la chaux, j'ai déterminé la nature, également inconnue auparavant, des combinaisons semblables qui se forment en présence de l'eau.

Le silicate de chaux hydraté obtenu par réaction du silicate de soude sur un sel calcaire ou mieux de silice colloïdale sur de l'eau de chaux répond à la composition

$$SiO^2, CaO, 2,5\,HO.$$

C'est un précipité extrêmement volumineux qui, après repos sous l'eau, occupe un volume énorme, 1^{lit} pour 0^{gr},5. Au plus fort grossissement du microscope, il ne présente aucun élément figuré. Traité par un excès d'eau, il se décompose jusqu'à ce que l'eau qui le baigne renferme 0^{gr},05 de chaux par litre.

Il est impossible d'obtenir en présence de l'eau un silicate plus basique. On arrive seulement à entraîner un petit excès de chaux dans les liqueurs très concentrées, 0^{éq},75 environ. Mais cette proportion varie d'une façon continue avec la concentration en chaux de la liqueur : c'est là un phénomène, analogue à l'entraînement des sels dissous par les corps poreux, que rend facilement explicable l'extrême division du précipité.

J'ai reconnu que l'alumine donne avec la chaux deux aluminates cristallisés. Celui qui se produit dans les solutions saturées de chaux, condition toujours réalisée dans l'eau qui imprègne les mortiers pendant leur durcissement, a pour formule, d'après mes analyses,

$$Al^2O^3, 3,6CaO, 12HO.$$

Ce nombre fractionnaire pour la chaux peut tenir soit à un entraînement de chaux en excès, soit à un mélange avec l'aluminate inférieur qui a servi à le préparer.

Des recherches récentes de M. Candlot ont montré que la formule à

trois équivalents qui correspond à la première hypothèse devait être préférée à celle à quatre équivalents que j'avais adoptée. Le sel se décompose en présence de l'eau comme le silicate, et la décomposition s'arrête par une teneur en chaux de $0^{gr},20$ par litre.

Pour le ferrite de chaux la décomposition s'arrête à $0^{gr},60$ de chaux par litre.

Enfin je me suis assuré qu'il était impossible d'obtenir en présence de l'eau aucun silicoaluminate de chaux correspondant aux composés anhydres de cette nature.

Après avoir déterminé quelles sont les combinaisons définies que la chaux forme avec la silice et l'alumine, soit par voie sèche, soit par voie humide, j'ai recherché quelles étaient celles de ces combinaisons qui interviennent dans les ciments.

L'examen en lumière polarisée des lames minces de roches de ciments cuits, montre qu'elles sont principalement constituées par des cristaux incolores, à contours sensiblement cubiques et présentant une double réfraction très faible. L'examen chimique sous le microscope dénote l'absence, dans ces cristaux, de fer et d'aluminium. L'intervalle entre ces cristaux est rempli d'une matière fortement colorée, ferrugineuse et alumineuse, dont le mode de répartition indique une solidification postérieure à la formation des cristaux cubiques auxquels elle a servi de fondant et de dissolvant pour rendre possible la cristallisation. Certains ciments, les grappiers de chaux hydrauliques siliceuses, qui sont très pauvres en fer et alumine, sont presque exclusivement formés de ces cristaux incolores. Leur analyse répond exactement à la formule $SiO^2,3CaO$, quelle que soit d'ailleurs leur provenance. Les résultats ont été identiques avec des grappiers du Teil, de Paviers et de Senonches, c'est-à-dire provenant des régions les plus opposées de la France.

Ce silicate tricalcique, qui est l'élément essentiel de tous les ciments et des chaux hydrauliques, se produit par réaction de la silice sur la chaux au sein d'une gangue fusible due à la présence du fer et de l'aluminium. C'est là, dans les ciments, le rôle essentiel de ces deux corps. Ils sont, pour la majeure partie, engagés dans des combinaisons multiples, analogues à celles qui constituent les laitiers de haut fourneau ; elles sont cristallisés et ne possèdent dans cet état aucune propriété hydraulique.

Ces silico-alumino-ferrites de chaux semblent être de la gehlénite

$2SiO^2(Al^2O^3, Fe^2O^3), 3CaO$. Ils en possèdent en tout cas les propriétés chimiques.

Une autre partie de l'alumine est à l'état d'aluminate de chaux et concourt à augmenter la rapidité de prise du ciment, sinon sous durcissement définitif. On reconnaît l'existence des aluminates par l'action de l'eau en grand excès qui dissout une certaine quantité d'aluminate de chaux. Les proportions relatives d'aluminate et de silico-aluminate varient avec la quantité de chaux contenue dans le mélange; le silico-aluminate augmente à mesure que la proportion de chaux diminue. Quand la proportion de chaux devient trop faible, on voit apparaître le silicate dicalcique qui se reconnaît aisément sur les plaques minces à son opacité, résultat des fentes qui le traversent en tous sens.

La connaissance des composés qui existent dans les ciments cuits ou hydratés m'a permis de déterminer la réaction qui amène leur durcissement. La plus importante, qui résulte de l'action de l'eau sur le silicate tribasique de chaux, peut s'écrire

$$SiO^2, 3CaO + Aq = SiO^2, CaO, 2,5HO + 2CaO, HO.$$

La mise en liberté de la chaux hydratée peut être démontrée par l'étude optique de plaques minces de ciments. On reconnaît au travers de la masse de grandes lamelles hexagonales qui possèdent la double réfraction énergique de l'hydrate de chaux et la composition chimique correspondante. Aucun procédé semblable ne peut démontrer l'existence du silicate hydraté, mais on peut caractériser sa présence en lavant le ciment avec des quantités croissantes d'eau. On arrive à une teneur fixe en chaux qui correspond à celle de décomposition de ce silicate. L'exactitude de cette réaction peut encore être démontrée par de puissantes raisons d'analogie tirées de l'étude des sels de baryte (1).

J'ai reconnu qu'en présence de l'eau il ne se forme qu'un seul silicate de baryte qui s'obtient en gros cristaux et dont la composition est

$$SiO^2, BaO, 6HO.$$

Le silicate dibarytique anhydre fait prise au contact de l'eau en donnant une masse complètement cristallisée dans laquelle on reconnaît,

(1) *Comptes rendus*, t. XCII, p. 931.

sans aucun doute possible et par l'examen optique et par les lavages à l'eau, le silicate hydraté et l'hydrate de baryte

$$SiO^2, 2BaO + Aq = SiO^2, BaO, 6HO + BaO Aq.$$

La réaction est donc semblable à celle des sels de chaux, à cette différence près, que le silicate dicalcique n'est pas altéré par l'eau et que le silicate tricalcique l'est seul.

Pour l'aluminate de chaux, si l'on admet la formule à trois équivalents de chaux, la réaction de l'eau donne lieu à une simple combinaison par addition

$$Al^2O^3, 3CaO + 12HO = Al^2O^3, 3CaO, 12HO.$$

Les résultats de ces expériences de laboratoire ont reçu de la pratique une sanction complète. On sait depuis longtemps que la composition des ciments Portland ne peut varier que dans des limites extrêmement resserrées, mais l'on ne pouvait en donner la raison. J'ai pu, d'après les recherches précédentes, fixer la composition théorique d'un bon ciment Portland et je suis précisément tombé sur les résultats auxquels avait conduit la pratique. La proportion de chaux doit être comprise entre les limites correspondant à la production des composés

$$SiO^2, 3CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3, 3CaO,$$
$$SiO^2, 3CaO \quad \text{et} \quad 2SiO^2Al^2O^3, 3CaO,$$

ce qui conduit aux deux conditions

$$CaO < 3(SiO^2 + Al^2O^3),$$
$$CaO > 3(SiO^2 - Al^2O^3),$$

dans lesquelles les quantités des corps sont exprimées en nombres équivalents.

En dehors de ces limites, la chaux en excès reste à l'état libre et amène par son extinction la désagrégation du mortier, ou bien le défaut de chaux amène la production du silicate dicalcique inerte qui se manifeste par la pulvérisation du ciment cuit. En fait, la composition de tous les ciments Portland est comprise entre ces deux limites, et des expériences, faites d'après mes indications aux usines de Boulogne-sur-Mer, ont montré que plus on se rapprochait de la première compo-

sition, meilleure était la qualité du ciment. Si industriellement on doit s'écarter un peu de cette limite, c'est à cause de l'imperfection des mélanges qui donnerait par place un excès de chaux.

Étude physique du durcissement des mortiers.

Les réactions chimiques d'hydratation ne suffisent pas à elles seules pour expliquer le durcissement, car la chaux, en s'hydratant, se désagrège au lieu de durcir. Le phénomène du durcissement est corrélatif de celui de la cristallisation, qui a été découvert par Lavoisier dans la prise du plâtre, et que j'ai retrouvé dans tous les autres mortiers.

La cristallisation des mortiers ne peut pas être expliquée par les lois habituelles de la formation des cristaux. Pour faire cristalliser une masse très grande de corps très peu solubles au contact d'une petite quantité d'eau, il faudrait admettre une succession indéfinie de variations de température. En réalité, cette cristallisation résulte, comme je l'ai fait voir, de ce qu'un corps présente autant de coefficients de solubilité distincts que d'états chimiques différents.

Un sel anhydre n'a pas la même solubilité que son hydrate, et chaque hydrate a une solubilité différente. Cela résulte des expériences de Marignac et de Coppet sur le sulfate de soude. J'ai montré qu'il en était de même pour les états dimorphes et les états de combinaison différents. L'iodure jaune et l'iodure rouge de mercure, le carbonate de chaux et le système $CaO + CO^2$ n'ont pas la même solubilité. De plus, l'état du corps qui présente la solubilité moindre est celui qui correspond à l'état d'équilibre stable, celui qui tend à se produire aux dépens des autres états.

Le plâtre cuit, d'après Marignac, est cinq fois plus soluble que le gypse, c'est-à-dire que sa solution est sursaturée par rapport à la solubilité du gypse. Elle pourra donc laisser cristalliser du gypse, mais alors la solution ne sera plus saturée, par rapport au plâtre, et pourra en dissoudre une nouvelle quantité qui cristallisera bientôt à l'état de gypse. On voit [1] comment une quantité limitée d'eau pourra faire

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 715.

cristalliser une quantité indéfinie de sulfate de chaux. Il suffit que, primitivement, ce corps soit dans un état hors d'équilibre et revienne à l'état d'équilibre par l'intermédiaire du dissolvant.

J'ai démontré expérimentalement [1] la production de ces solutions sursaturées pour tous les composés qui interviennent dans les mortiers et un grand nombre de corps analogues qui font prise au contact de l'eau : aluminates de chaux, silicates de baryte, oxychlorure de zinc, sulfate double de chaux et de potasse, carbonate de chaux, etc.

J'ai fait voir, de plus, que la cristallisation des précipités, dont l'importance a été signalée par M. Berthelot, doit être attribuée à la même cause. La précipitation rapide d'un corps peut donner naissance à un de ses états qui n'est pas le plus stable et se transforme ensuite lentement avec dégagement de chaleur. La cristallisation qui accompagne cette transformation résulte de la solubilité plus grande de la variété instable. J'ai fait connaître un exemple très net de cristallisation semblable, celle du précipité de silicate de baryte. Au moment de sa formation, c'est un dépôt impalpable et très volumineux. Après vingt-quatre heures de séjour au contact de l'eau, il se transforme en lamelles cristallines qui peuvent avoir plusieurs millimètres de longueur. J'ai pu suivre le mécanisme de la cristallisation des précipités sur l'iodure de mercure. Ce sel, précipité de sa solution alcoolique, se présente en lamelles jaunes qui se transforment peu à peu en iodure rouge cristallisé. Au fur et à mesure que ces derniers cristaux augmentent, on voit les lamelles jaunes se redissoudre et se ronger sur les bords, accusant ainsi leur plus grande solubilité.

On sait que l'eau, en se combinant avec des matières avides d'eau, ne produit pas toujours un durcissement ; avec la chaux, par exemple, il y a au contraire désagrégation, pulvérisation, ce que l'on appelle extinction. Toutes les fois que la formation du corps hydraté n'est pas précédée de sa dissolution un effet semblable se produit. L'hydratation par l'eau en vapeur ou ne se produit pas du tout et reste limitée à une couche superficielle infiniment mince, ou, si elle se produit, elle est accompagnée d'un gouflement. C'est ainsi que le sulfate de chaux gonfle à l'air humide et durcit sous l'eau sans gonfler. Cet effet est bien plus marqué

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1036.

encore avec le sulfate de soude anhydre. C'est là l'explication d'un phénomène qui se produit dans l'extinction des chaux hydrauliques. L'échauffement dû à la réaction de l'eau sur la chaux maintient à l'état de vapeur l'eau qui n'a pas encore réagi. A cet état, elle hydrate la chaux vive et la désagrège, mais reste sans action sur le silicate de chaux, qui peut ainsi traverser indemne la période d'extinction.

Étude mécanique du durcissement des mortiers.

J'ai cherché à rattacher le durcissement des mortiers aux lois générales de la cohésion et de l'adhérence, et j'ai donné, par la même occasion, l'explication du durcissement de l'argile. Tous les cristaux formés pendant le durcissement des mortiers se présentent sous la forme de filaments ou de lamelles très minces : c'est une particularité commune à tous les sels qui se sont déposés de solutions sursaturées; on le vérifie très aisément avec le sulfate, l'hyposulfite, l'acétate de soude et, en général, tous les sels qui se sursaturent facilement. Le développement inégal des cristaux, dans les différentes directions, leur permet d'avoir, les uns avec les autres, de très nombreux points de contact, de telle sorte que les forces d'adhérence qui rattachent un cristal au reste de la masse peuvent égaler et même dépasser la cohésion interne du même cristal. C'est là la cause bien connue de la solidité des tissus formés avec de longues fibres textiles. Il résulte de cette explication que des cristaux de nature chimique quelconque pourront donner des masses cohérentes pourvu que leur forme soit convenable. Tout corps lamellaire devra, comme l'argile, fournir des pâtes plastiques et durcir par dessiccation. Cette conclusion a été vérifiée à la manufacture de Sèvres par M. Vogt, qui a bien voulu, sur ma demande, faire des pâtes de mica broyé et leur a trouvé des propriétés identiques à celles de l'argile.

III. — RECHERCHES SUR LES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES. PYROMÈTRE THERMO-ÉLECTRIQUE.

L'absence de procédés pratiques et rigoureux pour la mesure des températures élevées a pendant longtemps limité les recherches de cette nature aux températures inférieures à 400°. J'ai donné un procédé [1] qui permet de les étendre avec la même facilité jusqu'à la fusion du platine sans que les erreurs accidentelles sur les mesures dépassent 10°. Aujourd'hui, ce procédé est à peu près exclusivement employé en France et plus encore à l'étranger, dans les laboratoires scientifiques et industriels où l'on s'occupe de recherches exactes sur les températures élevées.

Le principe de ce pyromètre repose sur l'emploi des couples thermo-électriques qui avaient, dès 1833, été proposés pour le même objet par Becquerel. Il semblait résulter des différentes tentatives faites jusqu'ici, dans cette direction, que les couples thermo-électriques ne présentaient aucune régularité dans leurs indications, et leur emploi avait été condamné d'une façon absolue par Regnault. J'ai réussi à faire de ces couples un instrument de mesure extrêmement précis, grâce à quelques perfectionnements qui ont porté sur le choix des *métaux* qui constituent les couples, sur les méthodes de *graduation* et sur des détails de construction du *galvanomètre*.

Tous les couples essayés jusqu'ici renfermaient un fil de palladium ou de fer. Or des fils semblables, chauffés en un quelconque de leurs points, sont le siège de forces électromotrices locales, variant d'une façon irrégulière et dont l'intensité est comparable à celle que développe la soudure. Ils ne peuvent donc fournir aucune indication comparable. Des irrégularités semblables se manifestent avec le nickel et ses alliages. Elles sont dues aux transformations moléculaires que ces

---

[1] *Journal de Physique*, t. VI, janvier 1887.

métaux éprouvent sous l'action de la chaleur, à l'écrouissage qu'ils prennent par la torsion. En étudiant une série nombreuse de métaux et d'alliages, j'ai reconnu que le platine et ses alliages étaient à peu près complètement exempts de ces causes d'erreur et pouvaient donner des mesures concordantes à moins de 1 pour 100 près.

Pour la graduation, j'ai substitué à l'emploi du thermomètre à air celui d'un certain nombre de points fixes; peu importe que leur température soit actuellement plus ou moins exactement connue : ils n'en constituent pas moins une échelle absolument invariable qui permet d'obtenir, en tous lieux et en tous temps, une concordance absolue des mesures. Enfin la comparaison d'un couple avec le thermomètre à air demande des journées pour être bien faite, tandis que, par l'emploi des points fixes, la graduation ne demande que quelques minutes, tout en étant beaucoup plus exacte.

Les perfectionnements apportés au galvanomètre, sans aucune valeur théorique, n'en ont pas moins une certaine importance pratique au point de vue de l'exactitude des résultats. Les principaux sont une modification dans le mode d'attache des fils de suspension, l'écartement du noyau de fer doux de l'aimant pour éviter le frottement des brindilles de soie échappées au vernis, enfin l'emploi exclusif du maillechort pour annuler l'effet Peltier et réduire l'influence des variations de température du cadre. Avec ces légères modifications, le galvanomètre Deprez-d'Arsonval fournit un appareil de mesure très précis et en même temps assez rustique pour être sorti du laboratoire et employé dans les usines.

Enfin, pour certaines expériences, j'enregistre par la Photographie les indications du galvanomètre.

Action de la chaleur sur les sels.

J'ai fait usage de ce pyromètre pour déterminer les points de fusion, de décomposition ou de transformations dimorphiques d'un certain nombre de sels [1]. Ces chiffres ne présentent aucun intérêt en eux-

---

[1] *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 300.

mêmes; je les passerai sous silence en rappelant seulement que j'ai découvert, au cours de ces recherches, une transformation dimorphique du carbonate de strontiane qui n'avait pas encore été signalée. Elle se produit à 820°.

J'ai, par la même occasion, repris l'étude de la dissociation du carbonate de chaux; il était intéressant de fixer d'une façon plus précise les données numériques d'une expérience qui a joué un si grand rôle dans le développement de nos connaissances sur les phénomènes de dissociation (1). J'ai pu déterminer d'une façon complète la courbe des tensions entre les limites extrêmes de 2 atmosphères et $\frac{2}{100}$ d'atmosphère. J'ai reconnu que la température pour laquelle la tension est de 1 atmosphère était estimée trop haut de plus de 200°; qu'elle était, en réalité, de 812°, au lieu de 1050°. Enfin ce composé, comme le sulfate de chaux, présente une température de décomposition rapide, qui est supérieure à celle de dissociation sous la pression atmosphérique et qui varie de 850° à 900°, suivant la rapidité de l'échauffement. Cette température, comme celle de dissociation, est d'ailleurs indépendante de la variété de carbonate de chaux considérée (spath, arragonite, carbonate précipité).

Ces expériences de décomposition rapide, répétées sur le carbonate de magnésie et sur la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie) m'ont montré que ce corps se comportait sensiblement comme un mélange des deux carbonates simples, c'est-à-dire présentait deux points de décomposition distincts.

		°
Carbonate de chaux		890
Carbonate de magnésie		680
Dolomie.	Carbonate de magnésie	765
	» chaux	895

Action de la chaleur sur les argiles et la silice.

Amené par le cours de Chimie industrielle que je professe à l'École des Mines à m'occuper de Céramique, j'avais été frappé de l'absence

(1) *Comptes rendus*, t. CII, p. 1243.

de données précises sur les produits naturels, sur les phénomènes physiques ou chimiques mis en œuvre dans cette industrie.

Argile. — Je me suis d'abord proposé de déterminer les propriétés de l'argile et sa composition chimique. On savait que le kaolin était un composé chimique parfaitement défini et ayant pour formule $2SiO^2, Al^2O^3, 2HO$; mais on admettait que l'argile plastique proprement dite ou pseudo-sédimentaire était un mélange très complexe de silice, silicate d'alumine variés et alumine. J'ai établi qu'en réalité c'était un silicate d'alumine unique, de composition identique à celle du kaolin et cristallisé comme lui, auquel se trouvent mêlées des quantités variables de quartz.

Pour le démontrer, j'ai fait voir que toutes ces argiles, sous l'action de la chaleur ([1]), se comportent de la même façon et présentent identiquement les mêmes particularités que les halloysites, c'est-à-dire que, par échauffement rapide, les unes et les autres perdent leur eau hygrométrique entre 100° et 200°, leur eau de combinaison entre 600° et 700°, et dégagent une quantité considérable de chaleur vers 900°, au moment où l'alumine devient insoluble dans les acides. De nombreux clichés photographiques enregistrant la loi d'échauffement des argiles pendant leur cuisson m'ont permis de faire cette comparaison d'une façon très précise. L'analyse des échantillons d'halloysite étudiés m'a donné une composition chimique identique à celle du kaolin; j'ai cru pouvoir étendre cette prévision aux argiles proprement dites. L'exactitude de cette prévision a été ultérieurement vérifiée par des analyses d'argile faites sous ma direction au laboratoire de l'École des Mines, par M. Brisse, élève ingénieur des Mines.

La seule différence entre les halloysites et les argiles est que les secondes seules sont cristallisées. Cette différence doit provenir de ce que les unes se sont formées en présence d'eau liquide et les autres en présence de vapeur d'eau.

Malgré l'identité de composition chimique entre l'argile et le kaolin, j'avais cru devoir les considérer comme des états différents d'une même combinaison chimique, en raison de l'élévation plus grande de

([1]) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1443 et 1517.

la température nécessaire pour la déshydratation du kaolin, et de la quantité moindre de chaleur dégagée à la température de 900°. Mais, d'expériences récentes de M. Vogt, il résulterait que ces différences doivent plutôt être attribuées à des modifications purement physiques des corps comparés, telles que la dimension des cristaux.

J'ai appliqué la même méthode d'examen à d'autres silicates d'alumine hydratés moins importants que les argiles : pyrophyllite, allophane, stéargilite, et aux différents hydrates de l'alumine : bauxite, etc.

Après avoir déterminé la composition chimique de l'argile et ses températures de transformation, j'ai étudié les changements de dimensions qui se produisent dans l'argile pendant sa cuisson, puis la dilatation de l'argile cuite. Ces expériences ont porté sur des argiles naturelles plus ou moins quartzeuses et des produits céramiques manufacturés : terre cuite, faïence fine, faïence stannifère, grès, porcelaine, verre, cristal, émail.

Pour faire ces mesures de dilatation, j'ai employé (¹) une méthode photographique qui permet d'obtenir la précision de $\frac{1}{100}$ de millimètre, précision inconnue dans les tentatives très peu nombreuses qui avaient été faites jusque-là pour déterminer les coefficients des dilatations aux températures élevées.

Il est résulté de ces expériences que, tandis que le coefficient de dilatation est sensiblement constant ou tout au moins varie régulièrement pour les verres et la porcelaine, il présente des irrégularités importantes dans les argiles cuites, faïences, etc. En recherchant si ces irrégularités devaient être attribuées au silicate d'alumine hydraté ou au quartz, j'ai découvert certaines particularités intéressantes que présente ce dernier corps.

Silice. — Les mesures de dilatation effectuées (²) sur le quartz ont montré que ce corps éprouve à 580° un accroissement brusque dans ses dimensions, puis qu'au-dessus de cette température, au lieu de continuer à se dilater, il se contracte légèrement. Les expériences ont porté sur des baguettes de quartz parallèles ou perpendiculaires

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 862.
(²) *Ibid.*, t. CVIII, p. 1046.

à l'axe et sur des quartzites, agrégats de cristaux orientés dans tous les sens.

Des résultats analogues ont été obtenus pour les différentes variétés de silice ([1]). Elles présentent toutes, sauf la silice amorphe, à une température donnée, généralement distincte de celle du quartz, un accroissement brusque de dimensions.

Au cours de ces études, j'ai observé que le quartz employé à la confection des briques réfractaires se transformait, dans les fours à acier, en tridymite.

Il était permis de penser que la dilatation brusque, observée dans le quartz, devait correspondre à une transformation allotropique de ce corps qui entraînerait une variation simultanée de toutes ses propriétés. L'étude de la polarisation rotatoire ([2]) a pleinement confirmé ces prévisions. Une variation brusque dans la rotation du plan de polarisation s'est produite à la même température de 580°.

Enfin, dans des recherches poursuivies en commun avec M. Mallard, nous avons étudié la variation de la double réfraction ([3]) du quartz et observé des particularités analogues. Nous avons étendu ces expériences sur la double réfraction à quelques autres corps, notamment au disthène, à la barytine. Au cours de ces recherches, nous avons eu l'occasion de déterminer la température de transformation de l'aragonite en calcite (330°) et celle de la décomposition du mica (+ 800°).

De l'ensemble de ces recherches sur la silice résultent deux conséquences générales qui intéressent, l'une la Chimie industrielle, l'autre la Chimie théorique. Dans la fabrication des produits céramiques, toutes les difficultés que l'on rencontre pour obtenir l'accord des pâtes et des couvertes, pour éviter le tressaillement, provient des variations brusques de dilatation dans la silice cristallisée ; il faut, pour éviter ces inconvénients, tâcher d'amener la silice à l'état amorphe ou vitreux, condition qui est réalisée dans les porcelaines dures et dans l'ancienne porcelaine tendre de Sèvres. Au point de vue théo-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXI, p. 123.
([2]) *Ibid.*, t. CIX, p. 264.
([3]) *Ibid.*, t. CX, p. 399.

rique, l'exemple du quartz montre que les changements d'état allotropique des corps ne sont pas nécessairement accompagnés de dimorphisme, c'est-à-dire du changement de forme cristalline, comme cela avait lieu dans tous les exemples connus antérieurement. Le changement brusque observé dans le quartz ne modifie aucunement la symétrie de son réseau cristallin; il en modifie seulement brusquement les dimensions d'une quantité équivalente à celle qui résulterait d'une élévation de température d'un certain nombre de degrés, 150 environ.

Action de la chaleur sur les métaux.

Les métaux, par certaines de leurs propriétés physiques et mécaniques, principalement par leur malléabilité, se distinguent de la plupart des autres corps simples ou composés qu'étudie la Chimie. On avait été conduit à leur attribuer des allures toutes spéciales, notamment en ce qui concerne leurs changements d'états moléculaires ou transformations allotropiques. Sur ce sujet, les opinions les plus contradictoires avaient simultanément cours. Pour expliquer la variabilité de leurs propriétés mécaniques, quelques savants admettaient que les métaux pouvaient exister sous une infinité d'états isomériques distincts, ne différant qu'infiniment peu les uns des autres. Par contre, des expériences sur les chaleurs spécifiques avaient conduit à admettre un nombre très limité de transformations semblables se produisant d'une façon progressive par l'élévation de température. D'autres expériences faites sur la vitesse d'échauffement des mêmes métaux conduisaient au contraire à des transformations brusques se produisant à des températures qui variaient notablement avec la nature des impuretés ou petites quantités de matières étrangères interposées dans le métal. Ces divergences d'opinion montraient que la question des transformations moléculaires des métaux n'avait pas encore été suffisamment approfondie.

Pour caractériser ces transformations moléculaires des métaux de façon à pouvoir en aborder l'étude, je me suis d'abord adressé aux mesures de dilatation, pensant observer des variations brusques de dimensions, comme je l'avais fait pour le quartz; mais la faiblesse de

ces variations, jointe aux déformations permanentes qu'éprouvent les métaux à chaque refroidissement et échauffement, enlève toute précision à cette méthode. Cette première série d'expériences m'a cependant fourni des valeurs moyennes de dilatation des métaux entre 0 et 1000° (1), dont la détermination n'avait pas été faite antérieurement. Elle m'a donné la valeur de contraction brusque de l'acier au point de récalescence; j'ai trouvé un raccourcissement brusque de $1^{mm},2$ par mètre de longueur. Pour produire une semblable contraction par l'effet d'une pression uniforme sur toute la surface du métal il faudrait une pression d'environ 5000^{kg} par millimètre carré. De semblables efforts suffisent parfaitement pour expliquer les tapures qui se produisent fréquemment dans la trempe des grosses pièces d'acier.

Les mesures de conductibilité électrique m'ont donné, dans cette voie, des résultats beaucoup plus satisfaisants (2). L'étude d'un grand nombre de métaux et alliages m'a conduit aux observations suivantes :

Les métaux qui ne présentent pas de transformations moléculaires ont une conductibilité croissant proportionnellement à la température. Pour les autres métaux, la même loi est encore exacte pour les températures supérieures à celles de transformation, par exemple, pour le nickel au-dessus de 340°, le fer au-dessus de 850°.

Les transformations moléculaires des métaux et de quelques alliages se produisent brusquement à une température déterminée, comme cela a lieu pour tous les autres corps solides. A ces points, la conductibilité électrique n'éprouve pas de changement brusque dans sa valeur absolue, mais seulement dans la loi de sa variation, c'est-à-dire que la courbe représentative présente simplement un point anguleux. On sait qu'au point de fusion au contraire la conductibilité varie brusquement.

Le point de transformation du fer, 850°, est indépendant de la présence de quantités plus ou moins considérables de carbone et de silicium, résultat en contradiction avec les observations antérieures faites sur ce sujet par des méthodes moins précises, mais qui confirme cette

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1096.

(2) *Ibid.*, t. CX, p. 283.

opinion généralement admise, que les carbures et siliciures de fer sont disséminés dans les aciers entre les grains de fer, dont ils constituent le ciment. Un mélange mécanique de deux corps ne peut modifier les points de transformation d'aucun d'eux. De même, le point de récalescence des aciers, ou de transformation du carbure de fer (730°), est indépendant de la teneur en carbone ou en silicium de l'acier.

Les alliages de fer et de nickel se comportent d'une façon toute différente. Les deux points de transformation du fer (850°) et du nickel (340°) disparaissent et sont remplacés par un point unique intermédiaire entre les deux précédents et auquel le fer et le nickel se transforment simultanément. On est assuré de la transformation totale de l'alliage par la perte des propriétés magnétiques et l'allure sensiblement rectiligne de la courbe de conductibilité. Ce fait démontre que le fer et le nickel ne sont pas simplement juxtaposés, mais intimement mêlés comme dans une combinaison chimique ou un mélange isomorphe.

Le ferronickel, ou alliage à 25 pour 100 de nickel et 0,8 pour 100 de carbone, présente des particularités singulières. Dans son état normal, il n'éprouve au-dessus de 0° aucune transformation moléculaire et reste même magnétique jusqu'à la température ordinaire. Traité par de l'hydrogène humide qui peut oxyder le carbone et le silicium sans toucher aux métaux, il devient magnétique avec un point de transformation situé à l'échauffement vers 550°. Au refroidissement, la transformation inverse se produit entre 0 et 100°. C'est le premier exemple d'une transformation moléculaire pseudo-réversible qui se produise à l'échauffement et au refroidissement, à des températures différentes, quoique nettement déterminées.

Les maillechorts, ou alliages de nickel avec le cuivre et le zinc ou le cuivre seul, présentent une transformation moléculaire d'un caractère tout différent. Elle se fait d'une façon progressive dans un intervalle de 100°; elle est accusée par un point d'inflexion de la courbe. Elle présente les plus grandes analogies avec les transformations moléculaires que présentent certains sels en dissolution dans l'eau, tels que le chlorure de cuivre, l'alun de chrome.

Le maillechort se comporterait donc comme une dissolution de nickel dans le cuivre; la transformation du métal se produirait progressivement, et non d'une façon brusque, pour les motifs que j'ai développés

plus haut en discutant la loi des tensions fixes de dissociation. Il est bien certain, en tout cas, que le point d'inflexion observé avec le maillechort est dû à une transformation moléculaire, parce que la trempe, le refroidissement rapide fait disparaître cette anomalie et donne pour les basses températures une courbe de conductibilité qui est le prolongement de la portion de courbe supérieure à 500°.

Des recherches analogues sur la trempe de l'acier (1) m'ont montré que, contrairement à une opinion émise sur ce sujet, l'état du fer stable, au-dessus de 850°, n'était pas conservé par la trempe jusqu'à la température ordinaire.

Enfin, au cours de ces recherches, j'ai eu l'occasion de constater que l'argent absorbait l'hydrogène au-dessus de 600° et que cette absorption amenait un abaissement de 30° dans son point de fusion. C'est là la raison des écarts qui s'étaient produits dans la détermination de ce point de fusion par des méthodes en apparence identiques.

Ces expériences établissent donc que les métaux, au point de vue de leurs transformations moléculaires, se comportent exactement comme les autres corps que la Chimie étudie. C'est-à-dire que les transformations se font, soit brusquement, le métal se comportant alors comme tous les corps cristallisés (composé défini ou mélange isomorphe), soit progressivement, dans le cas d'alliage, se comportant comme des mélanges amorphes, dissolution ou verre. L'existence de ces deux états amorphes ou cristallisés dans les métaux est d'ailleurs accusée dans un grand nombre de cas, par la simple inspection de la cassure. Ainsi le laiton à 40 pour 100 de Zn est cristallisé; le laiton à 60 pour 100 de Zn est amorphe.

La variabilité extrême des propriétés mécaniques des métaux s'explique sans l'intervention d'aucune isomérie spéciale, en remarquant qu'elle ne dépend pas seulement de l'état chimique du métal, mais aussi de sa structure interne, c'est-à-dire de la forme et des dimensions des cristaux ou grains de métal qui sont juxtaposés, du mode de répartition des impuretés, etc.

Au cours de mes recherches sur les métaux, j'ai déterminé les points de fusion d'un certain nombre d'entre eux : fer, acier et fonte. Je me

(1) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 40.

proposais de chercher expérimentalement la relation entre l'abaissement moléculaire du point de solidification et la température absolue, mais ces recherches ne sont pas encore terminées.

Températures des foyers industriels.

On ne possédait aucune donnée exacte sur les températures élevées réalisées sur les foyers industriels; les chiffres admis avaient presque toujours été déterminés de sentiment. J'ai entrepris de faire cette mesure d'une façon précise pour les diverses industries. Voici, choisis parmi beaucoup d'autres, quelques-uns des résultats que j'ai obtenus :

Industrie de l'acier.

Four Siemens pour fusion sur sole	1500°
» » au creuset	1600
Cornue Bessemer-Robert	1580

On admettait pour la cornue Bessemer au moins 2000°, parce qu'un fil de platine fondait rapidement dans la flamme sortant de la cornue. Je me suis assuré que le fil ne fondait pas, mais était dissous par les gouttelettes d'acier fondu qui le frappent.

Industrie du verre.

Température d'affinage	1400°
» de travail	1050
» d'étendage du verre à vitre	600

La cuisson des ciments Portland, d'après des mesures faites au laboratoire, ne demande pas tout à fait 1500°. La cuisson de la porcelaine dure n'exige pas une température plus élevée, car je me suis assuré que, chauffé dans un four à acier, elle se déforme par ramollissement. Je puis donc affirmer, en laissant à part le haut fourneau, pour lequel je n'ai pas encore d'expériences, que, dans aucun foyer industriel chauffé par la combustion, on n'atteint la température de fusion du platine, 1775°.

IV. — COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX ET DES EXPLOSIFS.

(En commun avec M. Mallard.)

Ayant été chargé, en collaboration avec M. Mallard, de faire, sous le patronage de la Commission du grisou, des expériences propres à éclairer les exploitants sur la meilleure manière de conjurer les explosions dans les mines, nous avons profité des moyens de travail mis à notre disposition pour étudier, d'une façon générale, les phénomènes de combustion, sur lesquels on ne possédait auparavant presque aucune donnée précise. Nous avons étendu nos déterminations numériques, qui devaient primitivement être limitées au formène ou grisou, à un certain nombre d'autres gaz combustibles : hydrogène, oxyde de carbone, gaz d'éclairage, sulfure de carbone, etc.

Au cours de ces recherches, nous avons déterminé la *température d'inflammation* de différents gaz mêlés en proportion variable; nous avons reconnu, dans le cas du formène, un retard à l'inflammation, auquel est due la sécurité relative que présentent les lampes à simple toile métallique et certains explosifs.

Nous avons mesuré la *vitesse de propagation de la flamme* dans les mélanges explosifs et étudié les trois modes distincts de propagation : propagation normale, mouvements vibratoires et onde explosive.

Des expériences sur la détonation en vase clos des mélanges explosifs nous ont fourni des données précises sur la *pression* et *température d'explosion*, sur la *vitesse de refroidissement* des gaz brûlés. De l'étude des courbes de refroidissement, nous avons tiré des indications certaines sur la dissociation de l'acide carbonique, qui sont venues confirmer les résultats des anciennes expériences de H. Sainte-Claire Deville. Enfin, de l'ensemble de ces expériences, nous avons pu déduire la loi exacte des variations des chaleurs spécifiques des gaz.

Ces dernières données numériques permettent aujourd'hui de calculer avec certitude les températures de combustion dans les circonstances les plus variées. Avant nos expériences, la solution d'un semblable problème était impossible ; le calcul donnait des résultats tellement disproportionnés avec la réalité des faits que l'on avait complètement renoncé à toute tentative de cette nature. On expliquait généralement ce désaccord en faisant intervenir les phénomènes de dissociation ; M. Berthelot, cependant, avait prévu que la variation des chaleurs spécifiques du gaz pouvait avoir le même effet, sans qu'il soit besoin de faire intervenir la dissociation. C'est bien là la conclusion à laquelle nous ont conduits nos expériences. Aux températures inférieures à 1600°, que l'on ne peut pas pratiquement dépasser en alimentant la combustion seulement avec de l'air, la dissociation de l'acide carbonique et de l'eau ne dépasse pas quelques centièmes, si même elle atteint ce taux.

L'accroissement que nous avons trouvé pour les chaleurs spécifiques de tous les gaz, même des gaz parfaits, est la seule cause qui limite la température de combustion des mélanges combustibles formés avec l'air. C'est la même cause qui limite encore la température de détonation des explosifs proprement dits. Malgré une température beaucoup plus élevée, la dissociation est encore négligeable, en raison de la haute pression à laquelle sont soumis les gaz. Au cours d'expériences sur l'emploi des explosifs dans le grisou, nous avons pu vérifier l'exactitude des températures et pressions d'explosion calculées, *a priori*, en partant des chaleurs spécifiques déterminées au moyen des expériences sur la combustion des mélanges gazeux.

La possibilité de calculer ainsi *a priori* les températures de combustion est appelée à rendre de réels services dans l'étude des foyers industriels.

LISTE DES MÉMOIRES.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

1874.

T. LXXVIII, p. 1046. — Dialyse du silico-aluminate de soude.

1876.

T. LXXXII, p. 1057. — Sur l'origine du nerf dans le fer puddlé.

1877.

T. LXXXIV, p. 396. — Sur les sels des chotts algériens.

1878.

T. LXXXVII, p. 1024. — Procédé pour mesurer avec précision les variations de niveau d'une surface liquide.

1879.

T. LXXXVIII, p. 749 (en commun avec M. Mallard). — Sur la constatation de la présence du grisou dans l'atmosphère des mines.

1880.

T. XCI, p. 825 (en commun avec M. Mallard). — Sur la température d'inflammation des mélanges gazeux.

1881.

T. XCII, p. 931 et 972. — Production d'un silicate de baryte hydraté en cristaux.

T. XCIII, p. 145 (en commun avec M. Mallard). — Sur la vitesse de propagation de l'explosion dans les mélanges gazeux combustibles.

T. XCIII, p. 962 (en commun avec M. Mallard). — Sur la vitesse de refroidissement des gaz aux températures élevées.

T. XCIII, p. 1014 (en commun avec M. Mallard). — Sur les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées.

T. XCIII, p. 1076 (en commun avec M. Mallard). — Sur la température de combustion et sur la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

1882.

T. CXIV, p. 867. — Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise.

T. XCV, p. 599 (en collaboration avec M. Mallard). — Sur la nature des mouvements vibratoires qui accompagnent la propagation de la flamme dans les mélanges gazeux combustibles.

T. XCV, p. 1352 (en commun avec M. Mallard). — Sur les pressions instantanées produites pendant la combustion des mélanges gazeux.

1883.

T. XCVI, p. 255. — Sur la silice hydraulique.

Id. p. 715. — Sur le mécanisme de la prise du plâtre.

Id. p. 1056. — Applications des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mastics.

T. XCVI, p. 1668. — Sur la cuisson du plâtre.

T. XCVII, p. 102 (en commun avec M. Mallard). — Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent.

T. XCVII, p. 1510. — Sur un chlorosilicate de chaux.

1884.

T. XCVIII, p. 675. — Sur les lois de la décomposition des sels par l'eau.

Id., p. 813. — Sur la décomposition par l'eau des combinaisons du chlorure cuivreux avec le chlorure de potassium et l'acide chlorhydrique.

T. CXIX, p. 157 (en commun avec M. Mallard). — Sur la variation avec la pression de la température à laquelle se produit la transformation de l'iodure d'argent.

T. XCIX, p. 276. — Sur quelques combinaisons formées par les sels haloïdes avec les sels oxygénés du même métal.

T. XCIX, p. 786. — Sur un énoncé des lois des équilibres chimiques.

Id., p. 1074. — Sur la dissociation de l'hydrate de chlore.

1885.

T. C, p. 50. — Sur les lois de la dissolution.

Id., p. 737. — Sur les lois de la décomposition des sels par l'eau.

T. CI, p. 1005. — Sur les lois numériques des équilibres chimiques.

Id., p. 1484. — Application des lois numériques des équilibres chimiques à la dissociation de l'hydrate de chlore.

1886.

T. CII, p. 819. — Sur la variation produite par une élévation de température dans la force électromotrice des couples thermo-électriques.

T. CII, p. 917. — Sur la thermo-électricité de l'iodure d'argent.

Id., p. 1243. — Sur la dissociation du carbonate de chaux.

Id., p. 1388. — Du principe d'équivalence dans les phénomènes d'équilibres chimiques.

T. CIII, p. 255. — Sur les lois numériques des équilibres chimiques.

1887.

T. CIV, p. 356. — Le principe du travail maximum et la loi des équilibres chimiques.

T. CIV, p. 679. — Sur les lois de la dissolution. — Réponse à MM. Chancel et Parmentier.

T. CIV, p. 1443. — De l'action de la chaleur sur les argiles.

Id., p. 1517. — Sur la constitution des argiles.

Id., p. 1780. — Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux.

1888.

T. CVI, p. 355, 598, 637 et 1008. — Sur les équilibres chimiques.

T. CVII, p. 96 (en commun avec M. Mallard). — Sur les procédés de tirage des coups de mine dans les mines à grisou.

T. CVII, p. 862. — Sur la détermination des coefficients de dilatation aux températures élevées.

1889.

T. CVIII, p. 565, 801 et 1015. — Sur la solubilité des sels.

Id., p. 1046. — Sur la dilatation du quartz.

Id., p. 1096. — Sur la dilatation des métaux aux températures élevées.

T. CIX. p. 264. — Sur la polarisation rotatoire du quartz.

Id., p. 664. — Sur l'équilibre de partage de l'hydrogène entre le chlore et l'oxygène.

1890.

T. CX, p. 283. — Sur la résistance électrique du fer et de ses alliages.

Id., p. 399 (en commun avec M. Mallard). — Sur la variation de réfringence du quartz, de la barytine et du disthène.

T. CXI, p. 123. — Sur la dilatation de la silice.

T. CXI, p. 445. — Sur la résistance électrique des métaux.

1891.

T. CXII, p. 40. — Influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier.

Annales des Mines.

7e Série, t. VI, p. 216. — Notes recueillies pendant un voyage en Belgique sur la fabrication des fontes manganésées et phosphoreuses et sur leur emploi pour la fabrication du fer à fin grain.

7e Série, t. XIX, p. 186 (en commun avec M. Mallard). — Sur les procédés propres à déceler la présence du grisou dans l'atmosphère des mines.

8e Série, t. I, p. 5 (en commun avec M. Mallard). — Du rôle des poussières de houille dans les accidents des mines.

8e Série, t. III, p. 41 (en commun avec M. Mallard). — Note sur l'indicateur du grisou de M. Liveing.

Id., p. 35 (en commun avec M. Mallard). — Sur les lampes de sûreté, à propos des récentes expériences de M. Marsault.

8e Série, t. IV, p. 274 (en commun avec M. Mallard). — Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs.

8e Série, t. IX, p. 638 (en commun avec M. Mallard). — Sur les travaux de la Commission prussienne du grisou.

8e Série, t. XI, p. 345. — Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques.

8e Série, t. XIII, p. 157. — Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques.

PUBLICATIONS DIVERSES.

Revue scientifique, 6 janvier 1877. — La mer intérieure.

Revue de Géologie, 1877-1878. — Analyses de roches sahariennes.

Id. — Composition des cendres de quelques végétaux sahariens.

Pièces annexes de la Commission du grisou, t. II, p. 104. — Appareils anémométriques nouveaux.

Id., t. I, p. 98. — Influence des variations barométriques sur le dégagement du grisou dans les mines de houille.

Id., t. I, p. 54 (en commun avec M. Mallard). — Recherches expérimentales sur les lampes de sûreté.

Journal de Physique, 2e Série, t. VI, janvier 1887. — Sur la mesure des températures élevées par les couples thermo-électriques.

Revue scientifique, 19 novembre 1887. — De l'identité des lois de l'équilibre dans les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques.

Bulletin de la Société chimique, t. XLVII, p. 300 et 369. — Sur la détermination de quelques points de fusion et de décomposition aux températures élevées.

Id., p. 482. — Sur les chaleurs latentes de dissociation.

Id., p. 739. — Sur la réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur le cuivre en l'absence de l'air.

Id., t. XLVIII, p. 161. — Sur la chaleur spécifique moléculaire des vapeurs.

Id., p. 342. — Sur l'oxydation directe de l'argent.

Bulletin de la Société technique de l'industrie du gaz, 1889. — Mesures pyrométriques.

Congrès des Mines et de la Métallurgie, 1889. — Rapport sur les lampes de sûreté.

Revue générale des Sciences, octobre 1890. — Le grisou et ses accidents.

Id., février-mars 1891 (en commun avec M. Mouret). — Les équilibres chimiques.

17327 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.